



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 10 918 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 04 B 35/04**  
C 04 B 35/66

②1 Aktenzeichen: 100 10 918.7  
②2 Anmeldetag: 6. 3. 2000  
④3 Offenlegungstag: 20. 9. 2001

⑦1 Anmelder:  
Veitsch-Radex GmbH, Wien, AT  
⑦4 Vertreter:  
Becker und Kollegen, 40878 Ratingen

⑦2 Erfinder:  
Buechbner, Gerald, Leoben, AT; Harmuth, Harald,  
Leoben, AT; Molinari, Thomas, Leoben, AT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 41 39 038 A1  
DE 30 44 321 A1  
DE 25 19 839 A1  
DE 21 39 459 A1  
GB 15 62 474 C

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und dessen Verwendung
- ⑤7 Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen daraus gebildeten Formkörper und dessen Verwendung.

*This application discloses a composition  
made of 80-97 wt-% SiO<sub>2</sub>-component,  
3-30 wt-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> component and up  
to 15 wt-% others.*

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen daraus gebildeten Formkörper und dessen Verwendung.

- 5 Auf der Basis von Magnesit sind gebrannte feuerfeste Steine bekannt, die unter Einbeziehung eines Sinterprozesses des Magnesits zur Erzielung eines im wesentlichen volumenstabilen und temperaturbeständigen MgO-Trägers als Magnesia- und Magnesia-Chromit Erzeugnisse bezeichnet werden.

- Derartige, insbesondere rein magnesitische Sorten zeigen eine gute Verschleißbeständigkeit, häufig jedoch ein unbefriedigendes Infiltrationsverhalten gegenüber metallurgischen Schlacken, wie sie zum Beispiel bei Verfahren zur Herstellung von Edelstahl typisch sind. Solche Verfahren sind als AOD (= argon-oxygen-decarb-Verfahren) oder VOD (= vacuum-oxygen-decarburization-Verfahren) bekannt.

Bild 1 zeigt einen gebrannten, rein magnesitischen Stein nach Einwirkung einer AOD-Konverterschlacke bei 1.700 bis 1.750°C.

- 15 Zu erkennen ist eine relativ kleine Verschleißzone (hier: 7,9 cm<sup>2</sup>), jedoch eine erhebliche Infiltration der Schlacke in den Stein (über eine Tiefe bis zu 35 mm).

Neben diesen rein magnesitischen Sorten sind gebrannte (auch kohlenstoffgebundene) Steine bekannt, die zumindest einen erheblichen Anteil an Dolomit enthalten. Je nachdem, ob sie ausschließlich aus Dolomit oder überwiegend aus Dolomit (neben Magnesiasätzen) bestehen, werden sie als Dolomit- oder Magdol-Steine bezeichnet.

- 20 Bild 2 zeigt einen solchen gebrannten Magdol-Stein aus 20% Magnesiasinter und 80% Schmelzdolomit nach einem Schlackentest, analog wie zu Bild 1 beschrieben.

Der Verschleiß dieses Magdol-Steins (ursprünglich formgleich zu vorgenanntem Magnesiatein) ist deutlich gegenüber dem reinen Magnesiatein erhöht (hier: 21,9 cm<sup>2</sup>); der Magdol-Stein weist jedoch eine charakteristisch verringerte Infiltrationszone von lediglich etwas mehr als 1,0 mm auf.

Aus den Bildern 1, 2 ist folgendes abzuleiten:

- 25 Bei dem rein magnesitischen Stein (Bild 1) kommt es zu einer erheblichen Schlackeninfiltration. MgO zeigt zwar grundsätzlich im Vergleich zu Dolomit eine bessere Korrosionsbeständigkeit. Der tief infiltrierte Steinbereich führt jedoch im weiteren zu einem erheblichen Steinverschleiß. Bei lang andauernder Temperatureinwirkung wird die Bindung zwischen den MgO-Körnern im infiltrierte Bereich aufgelöst. Bei Temperaturwechseln kann sich die infiltrierte von der nicht infiltrierte Zone ablösen.

- 30 Bei dolomitischen Steinen (Bild 2) ist die Infiltration zwar deutlich geringer, der Verschleiß jedoch erheblich höher (im Vergleich zu MgO-Steinen). Ursache ist eine verstärkte Korrosion und Auflösung des Steingefüges. Die CaO-Anteile des Dolomits haben sich in erheblichem Maß aufgelöst.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Weg zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers aufzuzeigen, bei dem die guten Verschleiß- und Korrosionseigenschaften rein magnesitischer Formkörper mit der guten Infiltrationsbeständigkeit dolomitischer Formkörper verknüpft sind.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß dieses Ziel durch einen Versatz erreicht wird, dessen oxidische Zusammensetzung sich zwar weitestgehend an der bekannten Steinsorten orientiert, dessen Rohstoffauswahl jedoch insoweit verändert ist, als daß CaO als eigenständige Komponente einer magnesitischen Hauptkomponente zugegeben wird.

- 35 Auf diese Weise kann CaO in einer definierten Kornfraktion "dosiert" zugegeben werden, und zwar unter Beibehaltung eines zusammenhängenden, korrosionsbeständigen MgO-Gerüsts in der Matrix bei der Anwendung.

- "Dosiert" heißt hier: insbesondere in Hinblick auf die genannten Anwendungsfälle, insbesondere das Verhalten des Steins gegenüber metallurgischen Schlacken, wie nachstehend noch ausgeführt wird. Auf diese Weise wirkt sich eine vorzeitige Auflösung der CaO-Komponente durch Schlackenkomponenten wie SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, FeO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht, wie bei Dolomit beziehungsweise dolomitischen Steinen, zerstörend auf das Gefüge aus, weil eine tragende MgO-Matrix mit guter Korrosionsbeständigkeit bestehen bleibt.

Danach betrifft die Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausführungsform einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, mit folgenden eigenständigen Komponenten:

- 50 a) 80 bis 97 Gew.-% Schmelzmagnesit, Sintermagnesit oder Mischungen daraus mit einem MgO-Gehalt > 93 Gew.-% und einer Korngröße < 8 mm;  
b) 3 bis 20 Gew.-% CaO in einer Kornfraktion < 1 mm,  
c) 0 bis 15 Gew.-% mindestens eines weiteren feuerfesten Oxids in einer Korngröße < 3 mm.

- Im weiteren betrifft die Erfindung einen auf Basis dieses Versatzes und eines Bindemittels hergestellten ungebrannten oder gebrannten Formkörper. Das Bindemittel kann zum Beispiel ein C-haltiges temporäres Bindemittel wie Paraffin sein.

Bild 3 zeigt einen so hergestellten Stein (ursprünglich wieder formgleich zu den Steinen nach Bild 1 und Bild 2) nach einem analogen Schlackentest, wie er bei den Steinen gemäß Bild 1 und Bild 2 durchgeführt wurde.

- 60 Es ist zu erkennen, daß der Verschleiß (hier: 7,8 cm<sup>2</sup>) dem des reinen Magnesiateins (Bild 1) entspricht und die Infiltrationszone (hier: 2 mm) ähnlich gering ist wie bei dem dolomitischen Stein nach Bild 2.

Den Wirkungsmechanismus (das Verhalten des Steins gegenüber metallurgischen Schlacken) zeigen ergänzend die Bilder 4 und 5.

Die Bilder 4 und 5 sind geätzte Anschliffe des erfindungsgemäßen Steins nach dem Schlackentest.

- 65 Die mit (M) bezeichneten und in den Bildern hell erscheinenden Anteile charakterisieren Magnesia (MgO). Die zwischen den MgO-Matrixanteilen ursprünglich vorhandenen Poren sind an der Feuerseite (oben in den Bildern) von einem Reaktionsprodukt aus steineigenen Phasen und Schlacke verfüllt. "Feuerseite" bedeutet die der Metallschmelze/Schlacke zugewandte Seite.

Im Anschluß an eine Reaktionszone (ca. 0,5 mm ab Feuerseite), die als Reaktionsprodukte vorwiegend Monticellit

(CMS) und Merwinit (C3MS2) enthält, hat die Schlacke bereits so viel CaO (C) vom Stein aufgenommen, daß hochschmelzendes Dicalciumsilikat (C2S) gebildet wurde, so daß die Schlacke angesteift ist und nicht mehr (weiter) infiltrieren kann. Die maximale Infiltrationstiefe in Bild 4 beträgt 1,4 mm.

Bild 5 zeigt einen Ausschnitt aus der 0,5 mm breiten Reaktionszone an der unmittelbaren Feuerseite. Es ist zu erkennen, daß trotz Reaktion mit der aggressiven, sauren Schlacke ein stabiles MgO-Gerüst bestehen geblieben ist. Die Pfeile in Bild 5 zeigen intakte MgO-MgO-Bindungen an der Feuerseite. Dieser Effekt kann mit steigendem MgO-Gehalt optimiert werden. Derselbe schlackenanstreifende Effekt wurde auch bei basischen Schlacken beobachtet, die durch  $Al_2O_3$ - oder  $CaF_2$ -Gehalte gleichermaßen aggressiv wirken.

Das Ziel der schlackenanstreifenden Wirkung durch Zusatz von CaO unter Beibehaltung der guten Korrosionsbeständigkeit eines Magnesiassteines kann im Zusammenhang mit Schlacken der genannten Art (wie z. B. aus AOD-Konvertern oder VOD-Pfannen) bei gattungsgemäßen Formkörpern auch mit einem CaO-Gehalt zwischen 5 und 10 Gew.-% erreicht werden. Zuviel CaO (> 20 Gew.-%) im Steingefüge wirkt der Ausbildung eines zusammenhängenden, korrosionsbeständigen MgO-Gerüsts beim Steinbrand entgegen und erhöht die Korrosion.

In Dolomitsteinen kommt es ähnlich wie oben beschrieben ebenfalls zur Reaktion der Schlacke mit steineigenen Phasen und in weiterer Folge zum Ansteifen der Schlacke. Bei Dolomitsteinen führt diese Reaktion jedoch aufgrund des wesentlich höheren CaO-Gehaltes und einer homogenen CaO-Verteilung gleichzeitig zu einer Auflösung der Steinbindung und damit zu einem beschleunigten Verschleiß (Bild 2).

Weitere physikalische Kenndaten des erfindungsgemäß ausgebildeten Steins (Bilder, 3 bis 5) im Vergleich zu den Steinen gemäß Bild 1 und Bild 2 sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

	erfindungsge- mäßiger Stein (Bilder 3-5)	Magnesiasstein (Bild 1)	Dolomitstein (Bild 2)
Brenntemperatur (°C)	1.650	1.720	1.550
Rohdichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,01	3,01	2,94
offene Porosität (Vol.-%)	14,3	15,0	16,0
Kaltdruckfestig- keit (N/mm <sup>2</sup> )	76	49	53

Die Tabelle zeigt, daß der erfindungsgemäße Stein günstige Porositätswerte und eine hohe Kaltdruckfestigkeit besitzt.

Dabei beziehen sich sämtliche vorstehend angegebenen Daten zum erfindungsgemäßen Stein auf einen solchen aus 94 Gew.-% Magnesiasinter der Kornfraktion < 5 mm und 6 Gew.-% CaO in einer Kornfraktion < 200 µm.

Das Gefüge des Steins kann durch weitere Oxide im Versatz wie  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  (zum Beispiel: 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtversatz) gezielt in Richtung einer optimierten Heißfestigkeit, Gefügeflexibilität und Steinverdichtung modifiziert werden.

Der MgO-Gehalt der magnesitischen Versatz-Komponente liegt nach einer Ausführungsform bei mindestens 97 Gew.-% und die Korngröße nach einer Alternative unterhalb 5 mm.

Die CaO-Komponente soll möglichst rein sein und der Reinheitsgrad beträgt beispielsweise > 97 Gew.-%. Es ist aber auch denkbar, eine CaO-Komponente mit kleinerem CaO-Gehalt einzusetzen, zum Beispiel > 70 Gew.-%, wobei der Reinheitsgrad jedoch in jedem Fall über 55 Gew.-% betragen soll. Entsprechend dem geforderten CaO-Gehalt ist die Einwaage dieser Komponente bei der Aufbereitung des Versatzes dann gegebenenfalls zu erhöhen beziehungsweise der Anteil der MgO-Komponente herabzusetzen. Nach einer Ausführungsform wird die CaO-Komponente im Versatz in einer Korngröße < 200 µm eingesetzt.

Ausgehend von den vorgenannten Effekten umfaßt die Erfindung auch die Verwendung eines vorgenannten Formkörpers zur Auskleidung eines metallurgischen Schmelzgefäßes insbesondere in dessen Schlackenzone, bei der der Gehalt der Komponenten MgO und CaO so eingestellt ist, daß das CaO mit einem Schlackeninfiltrat hochschmelzende Phasen wie  $C_2S$  in einer Menge bildet, die offene Poren des Formkörpers auf seiner Feuerseite oberflächennah (bis zu etwa 2 mm) verfüllt.

Der damit verbundene ansteifende Effekt verhindert ein tieferes Eindringen des Infiltrats in den Formkörper.

Das Prinzip der infiltrationshemmenden Wirkung durch (getrennten) Zusatz von CaO kann auch auf einen pech- oder kunstharzgebundenen (ungebrannten) Formkörper auf Basis MgO angewendet werden. Der Kohlenstoffgehalt eines solchen Produkts liegt beispielhaft bei 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Mischung.

#### Patentansprüche

1. Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, mit folgenden eigenständigen Komponenten:

- 80 bis 97 Gew.-% Schmelzmagnesit, Sintermagnesit oder Mischungen daraus mit einem MgO-Gehalt > 93 Gew.-% und einer Korngröße < 8 mm,
- 3 bis 20 Gew.-% CaO in einer Kornfraktion < 1 mm,
- 0 bis 15 Gew.-% mindestens eines weiteren feuerfesten Oxids in einer Korngröße < 3 mm.

2. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Korngröße der Komponente a) < 5 mm beträgt.

3. Versatz nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der Komponente b) 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

4. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Komponente c) aus  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  oder Mischungen daraus besteht.

5. Versatz nach Anspruch 1, bei dem der MgO-Gehalt der Komponente a) mindestens 97 Gew.-% beträgt.

# DE 100 10 918 A 1

6. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die CaO-Komponente eine Kornfraktion  $< 200 \mu\text{m}$  aufweist.
7. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die CaO-Komponente eine Reinheit von mindestens 96 Gew.-% CaO aufweist.
8. Versatz nach Anspruch 1, mit einem Gehalt von 2 bis 20 Gew.-% Kohlenstoff.
9. Ungebrannter keramischer Formkörper aus einem Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und einem Bindemittel.
10. Gebrannter feuerfester keramischer Formkörper aus einem Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und einem Bindemittel.
11. Verwendung eines keramischen Formkörpers nach Anspruch 9 oder 10 zur Auskleidung eines metallurgischen Schmelzgefäßes, bei dem der Gehalt der Komponenten MgO und CaO so eingestellt ist, daß das CaO mit einem Schlackeninfiltrat hochschmelzende Phasen wie  $\text{C}_2\text{S}$  in einer Menge bildet, die offene Poren des Formkörpers auf seiner Feuerseite oberflächennah verfüllt.

---

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Bild 2

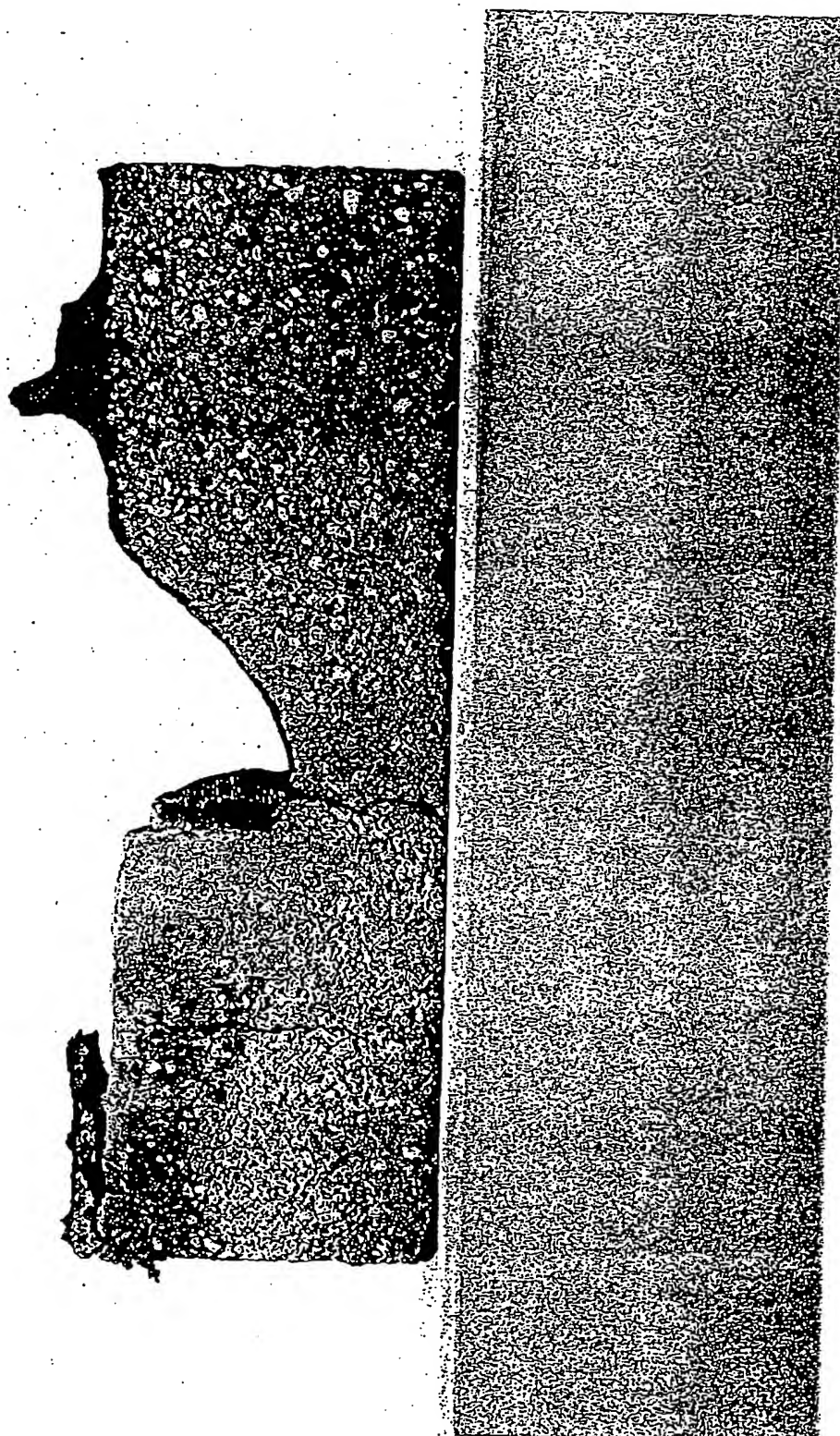


Bild 3

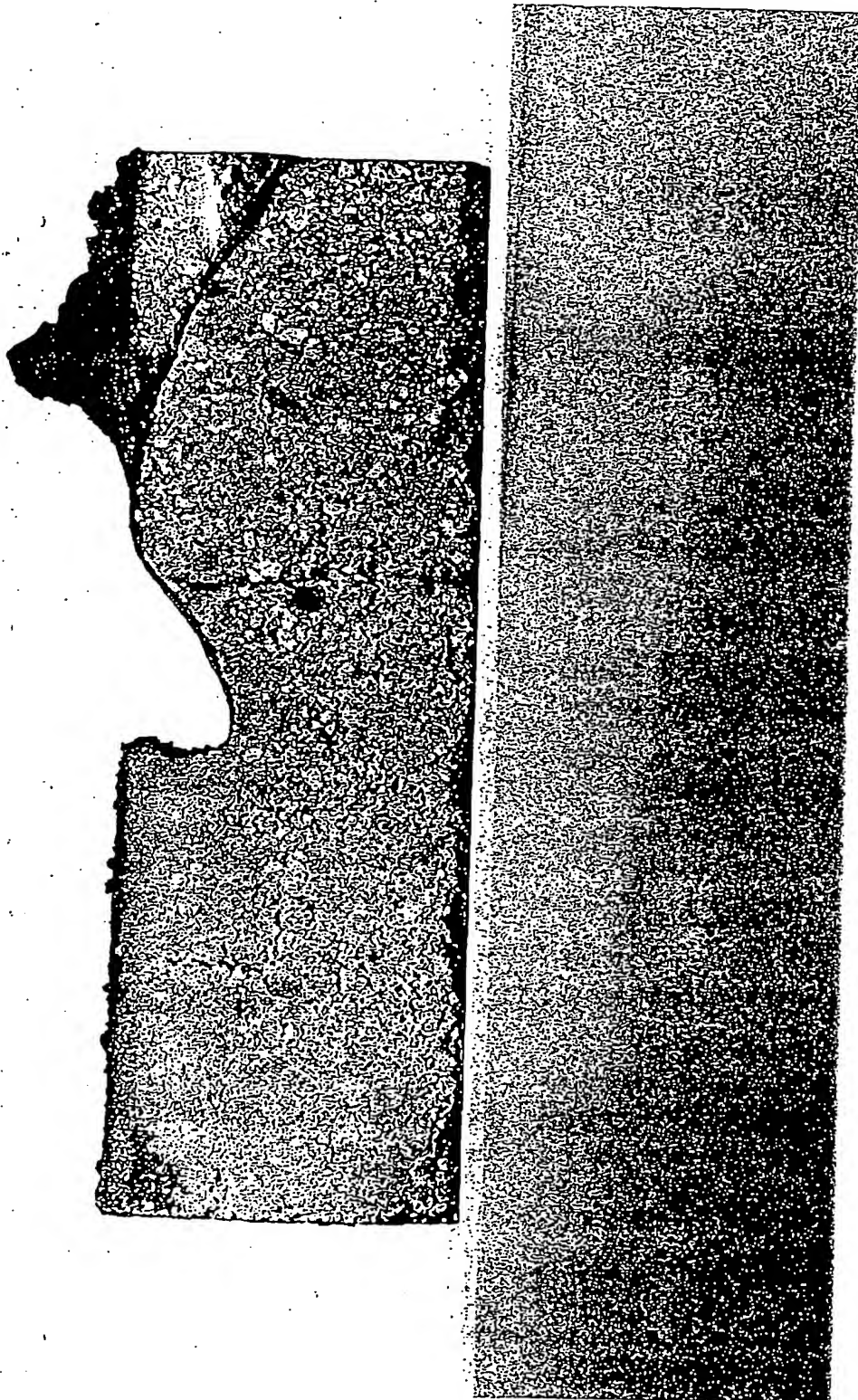


Bild 4

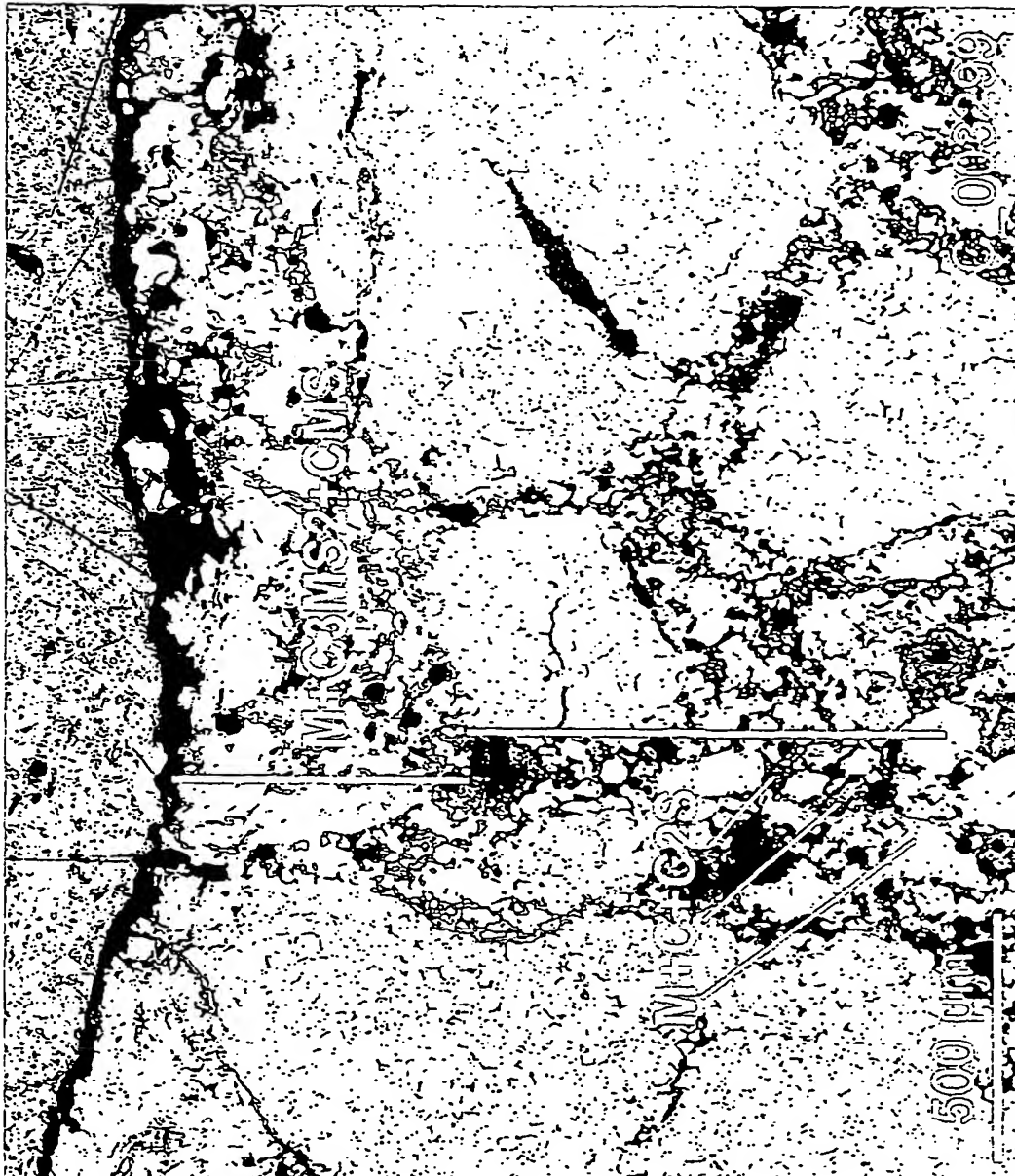
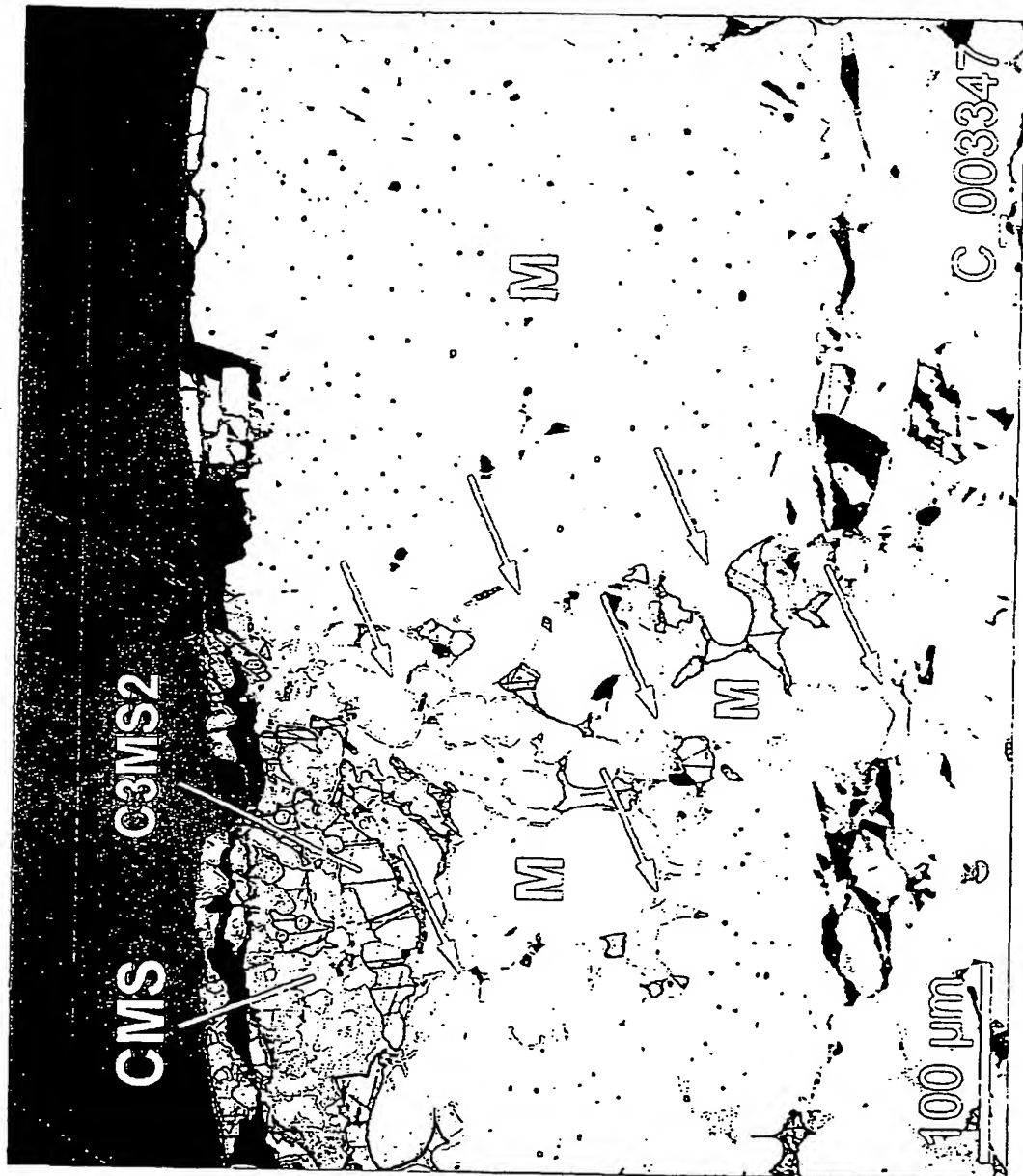




Bild 5



Nummer:

Int. Cl. 7:

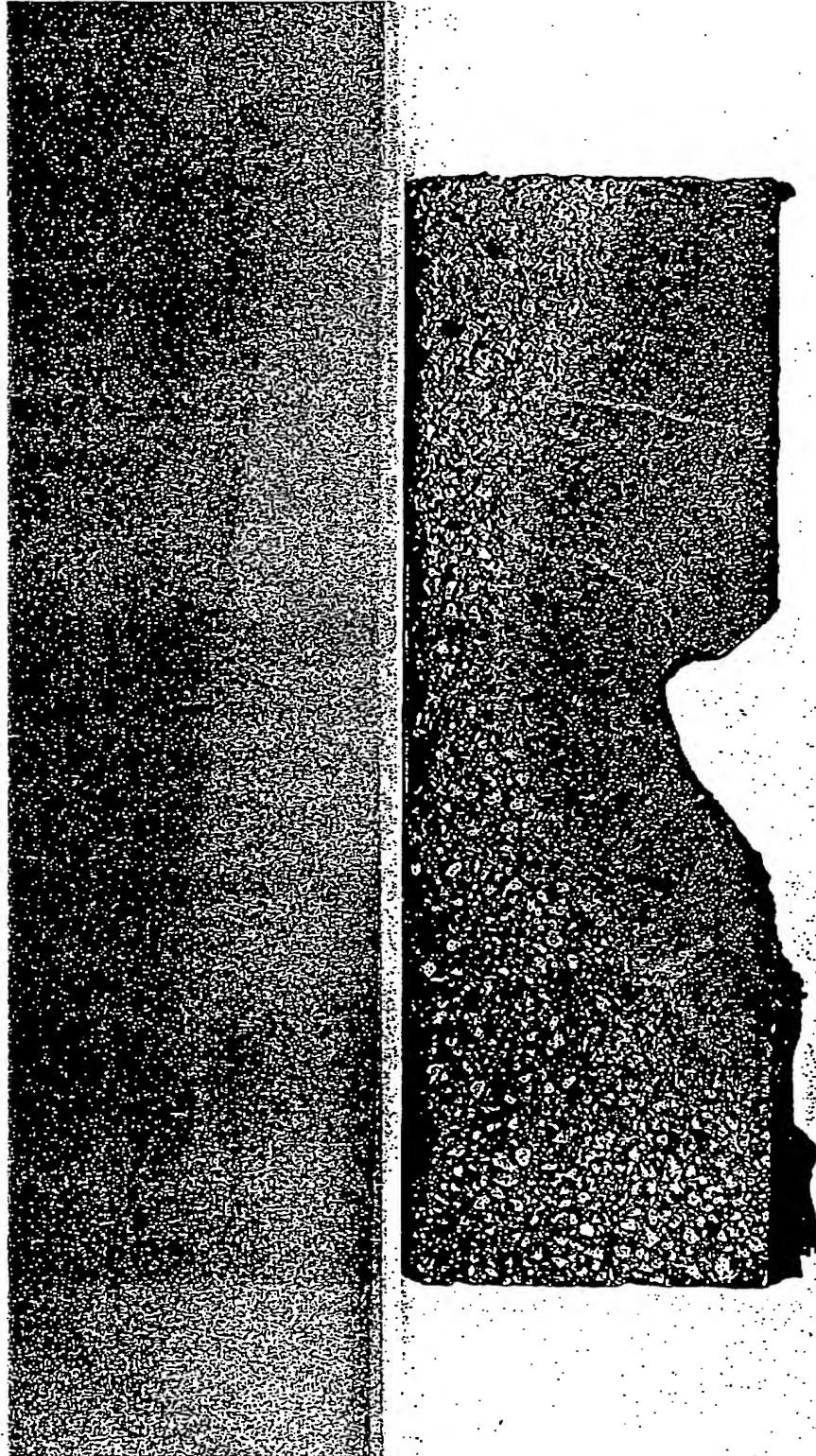
Offenlegungstag:

DE 100 10 918 A1

C 04 B 35/04

20. September 2001

Bild 1



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**